

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034379

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 27/12

C08J 3/24

C08K 3/20

C08K 9/04

(21)Application number : 10-203651

(71)Applicant : INOUE SEKKAI KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.07.1998

(72)Inventor : INOUE HIROMUNE
SAKASHITA MASARU

(54) FLUORORUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a fluororubber composition capable of forming vulcanized rubber having excellent resistance to permanent compression set by including a vulcanization supplement accelerator comprising calcium hydroxide having a specific properties.

SOLUTION: This fluororubber composition contains (A) raw fluororubber, (B) a polyol-based vulcanizing agent, (C) an organic accelerator, (D) a vulcanization supplement accelerator comprising calcium hydroxide having $\leq 7.5 \mu\text{m}$ average particle diameter and $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area and (E) an acid acceptor. Calcium hydroxide of the ingredient D is pref. treated with an ester of $\geq 16\text{C}$ higher fatty acid with $\geq 16\text{C}$ higher alcohol or pentaerythritol or sorbitan, fluorosilicone oil, an aromatic polyether. The content of the ingredient D is pref. 3-12 pts.wt. based on 100 pts.wt. ingredient A, which leads to increase in vulcanization reaction, crosslinking density and resistance to permanent compression set.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-34379

(P 2 0 0 0 - 3 4 3 7 9 A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ド (参考)
C08L 27/12		C08L 27/12	4F070
C08J 3/24	CEQ	C08J 3/24	CEQ Z 4J002
C08K 3/20		C08K 3/20	
9/04		9/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平10-203651

(22) 出願日 平成10年7月17日 (1998.7.17)

(71) 出願人 000119265

井上石灰工業株式会社

高知県南国市稲生3163-1

(72) 発明者 井上 博統

高知県南国市緑ヶ丘2丁目1615番地

(72) 発明者 坂下 優

高知県南国市緑ヶ丘3丁目1706番地

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、より良好な耐圧縮永久ひずみ性を有する加硫ゴムが得られるフッ素ゴム組成物を提供することにある。

【解決手段】 本発明のフッ素ゴム組成物は、原料フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、有機促進剤、加硫促進助剤及び受酸剤を含有してなるフッ素ゴム組成物において、加硫促進助剤が平均粒子径7.5 μ m以下で、比表面積20 m²/g以上の水酸化カルシウムよりなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、有機促進剤、加硫促進助剤及び受酸剤を含有してなるフッ素ゴム組成物において、加硫促進助剤が平均粒子径 $7.5 \mu\text{m}$ 以下で、比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の水酸化カルシウムよりなることを特徴とするフッ素ゴム組成物。

【請求項 2】 水酸化カルシウムが、炭素数 16 以上の高級脂肪酸と炭素数 16 以上の高級アルコールまたはペンタエリスリトールまたはソルビタンのエステルで処理されたものである、請求項 1 記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項 3】 水酸化カルシウムが、フロロシリコンオイルで処理されたものである、請求項 1 記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項 4】 水酸化カルシウムが、芳香族ポリエーテルで処理されたものである、請求項 1 記載のフッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた耐圧縮永久ひずみ性を有する加硫ゴムが得られるフッ素ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは、その優れた耐熱性、耐油性、耐化学薬品性等のため、自動車、ミサイル、ロケット、船舶、化学プラント等のパッキン、ガスケット、ダイヤフラム、ホース、ポンプ部品、タンクライニング等に使用されている。

【0003】 フッ素ゴムの加硫系としては、現在、ポリアミン系加硫、ポリオール系加硫、過酸化合物系加硫等が利用されている。これらの中で、耐圧縮永久ひずみ性が良好で、シール特性に優れることより、ポリオール系加硫が中心になっている。加硫剤にポリオールを使用する場合には、加硫促進助剤として水酸化カルシウムが一般的に使用されている。

【0004】 加硫促進助剤として現在一般的に使用されている水酸化カルシウム及びその処理品としては、近江化学工業（株）社製のカルビット、カルビット 1000、カルビット 2000、カルディック 2000、カルエム及びバイエル社製のレノフィット CF、井上石灰工業（株）社製の NICC 3000、NICC 9000 等があり、それらは全て平均粒子径は $4.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ であるものの、比表面積は $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満のものである。ポリオール系加硫において、水酸化カルシウムの使用量は、配合部数を増すと加硫速度を速くすることができるが、多量に使用すると耐圧縮永久ひずみ性が悪くなるので、 $4 \sim 6 \text{ PHR}$ 、一般的には 6 PHR 配合されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 フッ素ゴム製品が使用されるパッキン、ガスケット、ホース等のような用途において、加硫ゴム特性の中でも耐圧縮永久ひずみ性の更に良好なゴム製品が要求されている。

【0006】 従って、本発明の目的は、より良好な耐圧縮永久ひずみ性を有する加硫ゴムが得られるフッ素ゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、加硫促進助剤として配合される水酸化カルシウムに、平均粒子径が $7.5 \mu\text{m}$ 以下で、比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の水酸化カルシウムまたはその水酸化カルシウムを脂肪酸エステル、フロロシリコンオイル、芳香族ポリエーテルで処理したものを配合することにより、加硫ゴムの耐圧縮永久ひずみ性が良好になることを見出し、本発明を完成した。

【0008】 即ち、本発明のフッ素ゴム組成物は、原料フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、有機促進剤、加硫促進助剤及び受酸剤を含有してなるフッ素ゴム組成物において、加硫促進助剤が平均粒子径 $7.5 \mu\text{m}$ 以下で、比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の水酸化カルシウムよりなることを特徴とする。

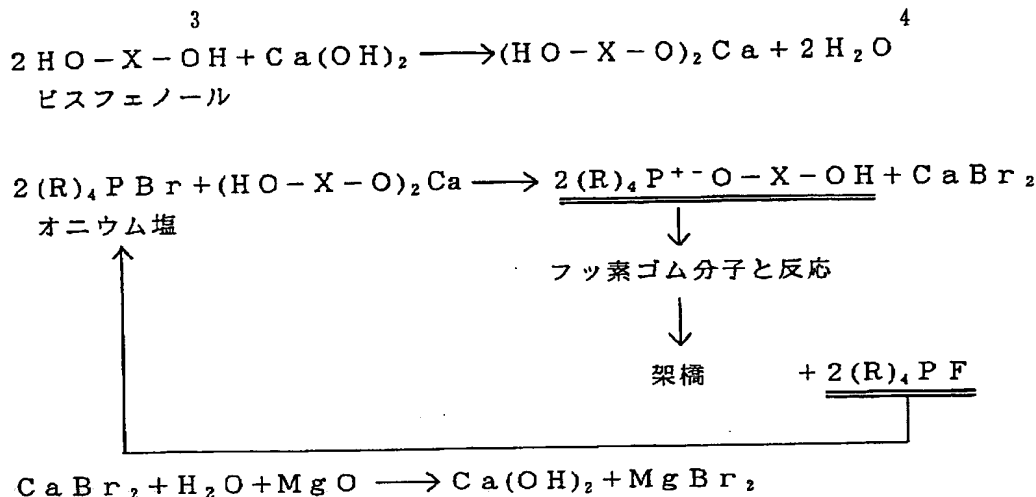
【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のフッ素ゴム組成物は、原料フッ素ゴム、ポリオール系加硫剤、有機促進剤、加硫促進助剤及び受酸剤等を含有してなるものであり、加硫促進助剤として平均粒子径 $7.5 \mu\text{m}$ 以下で、比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の水酸化カルシウム（これは水酸化カルシウムを主成分とする水酸化カルシウムで、原料中に含まれる一般的な Mg、Si、Fe、Al、S やその他の不純物や、その製造工程中の添加物を不純物として含む水酸化カルシウムである）またはその処理品を使用するところに特徴を有する。

【0010】 本発明のフッ素ゴム組成物において、加硫促進助剤として使用する水酸化カルシウムは、平均粒子径が $7.5 \mu\text{m}$ 以下で、比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが必須である。比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、耐圧縮永久ひずみ性の改善が図れず、また、比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であっても、平均粒子径が $7.5 \mu\text{m}$ を超ると同様に耐圧縮永久ひずみ性の改善が図れない。

【0011】 この理由を考察するに、加硫促進助剤である水酸化カルシウムは、ポリオール系加硫剤であるビスフェノール類及び有機促進剤のオニウム塩の活性剤として作用する：

【化 1】



【0012】加硫反応の一例は、上記のように考えられるが、ビスフェノールと水酸化カルシウムとの反応から始まるので、水酸化カルシウムの比表面積が大きい程、反応は速く、また、加硫反応の進行と共にオニウム塩と水酸化カルシウムは触媒的に何度も作用するので、これらの拡散が加硫速度の律速となる。

【0013】即ち、比表面積が大きく、平均粒子径の小さい水酸化カルシウムは、比表面積が大きいだけビスフェノールとの反応機会が多く、また、平均粒子径が小さいので粒子数が相対的に多くなるので、フッ素ゴム組成物中での分布もより密になるので、それだけ加硫反応が速く、また、速度も速くて架橋の密度が高くて分布が均一であるので、そのため耐圧縮永久ひずみ性も良好であると考えられる。

【0014】しかし、比表面積が大きくても、平均粒子径が大きいと、粒子数は相対的に少ないので、それだけフッ素ゴム組成物中での分布が疎であるので、ビスフェノールと反応したCa化合物や反応に必要なビスフェノールの拡散に時間が掛ったり、加硫反応点の分布の均一度合が劣るため、加硫速度が速くならず、そのため架橋の密度及び分布の均一度合の点で劣り、耐圧縮永久ひずみ性の改善が図れないものと考えられる。

【0015】平均粒子径が7.5μm以下で、比表面積が20m²/g以上の水酸化カルシウムは、無機マテリアル誌（無機マテリアル学会編）Vol. 2, No. 258, 358~364（1995）や、特開平9-100119号公報、同9-103640号公報、同9-110423号公報、同9-110424号公報、同9-165216号公報、同9-249415号公報、同9-278433号公報、同9-278434号公報、同9-278499号公報、同10-25112号公報等

に開示されているように、アルコール類（メタノール、エタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコール、グリセリン等の3価アルコール等）；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノール

ルアミン等のアミン類；乳酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸等のオキシカルボン酸及びその塩；ショ糖やブドウ糖等の糖類；コハク酸塩；リグニンスルホン酸塩；酢酸塩を添加した水溶液で生石灰を消化して必要に応じて乾燥することにより得られる。

【0016】尚、上記の水酸化カルシウムを下記のような脂肪酸エステル、フロロシリコンオイル、芳香族ポリエーテルで処理することにより、分散性の改善が図れると同時にフッ素ゴム組成物作製時の水酸化カルシウムのロールへの喰込み等の混練作業が容易となる。これらの処理剤の処理量としては、0.1~30.0重量%が適当である。0.1重量%未満であれば、処理効果がなく、30.0重量%を超ると、その処理剤の影響により耐薬品性、耐熱性、引張強度等のようなゴム物性が低下するために好ましくない。

【0017】脂肪酸エステルは、炭素数16以上の高級脂肪酸と炭素数16以上の高級アルコールとのエステルとしてカルナウバワックス、ライスワックス、キャンドリラワックス、ホホバ油、蜜ろう、ラノリン等が、また、炭素数16以上の高級脂肪酸とペンタエリスリトールとのエステルとしてペンタエリスリトールのステアリン酸エステルが、また、炭素数16以上の高級脂肪酸とソルビタンとのエステルとしてソルビタンのステアリン酸エステルが挙げられる。

【0018】また、フロロシリコンオイルとしては、トリフロロプロピルシロキサンより構成されるオイルで、信越化学工業（株）社製のフッ素シリコンオイルFL-100、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）社製のフロロシリコンオイルFS-1265、ダイキン工業（株）社製のダイエルG-101、東芝シリコン（株）社製の変性シリコンオイルFQF501等が挙げられ、また、芳香族ポリエーテルとしてはバイエル社製のブルカノールFHを挙げることができる。

【0019】尚、上記脂肪酸エステル、フロロシリコンオイル、芳香族ポリエーテルで処理する方法としては、その処理剤の軟化点または融点以上の温度で、上記

水酸化カルシウムと処理剤を混合することにより行うことができる。混合方法は特に限定されるものではなく、ヘンシェルミキサー、マイクロスピードミキサー、リボンミキサー、バグミキサー、ナウタミキサー、ニーダー等の一般的な混合機が使用できる。

【0020】上記のような加硫促進剤としての水酸化カルシウムの配合量は原料フッ素ゴム100重量部（ポリオール系加硫剤及び有機促進剤を内添されたものは、この内に含む）に対して3～12重量部（以下、「PHR」と記す）、好ましくは6PHR程度である。

【0021】次に、本発明のフッ素ゴム組成物に配合される他の成分について記載する。まず、本発明のフッ素ゴム組成物に使用される原料フッ素ゴムは、特に限定されるものではなく、原料フッ素ゴムメーカーよりポリオール加硫用フッ素ゴムとして市販されている何れのものでも良い。例えば、昭和電工・デュポン（株）社製のバイトンE-430、E-60C、A-23J、A-32J、A-41J、A-44J、B-23J、B-32J、B-61J、B-64J、B-70等や、ダイキン工業（株）社製のダイエルG-701、G-702、G-704、G-731、G-751、G-755、G-763、G-783、G-555、G-602、G-603、G-607、G-621等や、住友スリーエム（株）社製のFluorel FC-2120、FC-2121、FC-2122、FC-2123、FC-2170、FC-2176、FC-3009、FC-2177、FC-2174、FC-2144、FC-2181、FC-2152、FC-2179、FT-2320、FX-9143、FT-2350、FX-9038、FLS-2530等がある。

【0022】次に、本発明のフッ素ゴム組成物に配合されるポリオール系加硫剤は、例えばビスフェノール類を挙げることができる。なお、ポリオール系加硫剤は、通常原料フッ素ゴムに内添されて市販されているので、内添されたグレードのものを使用すれば特別に配合の必要性はない。

【0023】また、有機促進剤としては、例えばホスホ

ニウム塩やアンモニウム塩などのオニウム塩が使用されるが、有機促進剤もまた原料フッ素ゴムに内添されて市販されているので、内添されたグレードのものを使用すれば特別に配合の必要性はない。

【0024】受酸剤としては酸化マグネシウムが配合されるが、他にリサージ、酸化カルシウム、亜鉛華+二塩基性亜リン酸鉛等が使用される。ポリオール系加硫においては、一般的に酸化マグネシウムが2～9PHR、好ましくは3PHR程度配合される。

10 【0025】また、本発明のフッ素ゴム組成物には、充填剤を配合することができる。充填剤としては、MTカーボンブラック、FTカーボンブラック、FET、AAPF等のカーボンブラック、タルク、クレー、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン等の無機充填剤や、ベンガラ、シアニングリーン、シアニンブルー、酸化チタン等の着色顔料等が使用される。

20 【0026】尚、本発明のフッ素ゴム組成物を作製するには、上記配合剤を常法に従ってロール機、ニーダー、インターナルミキサー等で混練することにより得られる。

【0027】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明のフッ素ゴム組成物を更に説明する。

実施例1～4及び比較例

実施例1～4及び比較例として、表1記載のフッ素ゴム及び配合剤をロールで混練してフッ素ゴム組成物を作製した。

30 【0028】上述のようにして得られた実施例1～4及び比較品のフッ素ゴム組成物の加硫特性をキュラストメーターで測定した。また、1次加硫170℃×10分、2次加硫200℃×24時間で加硫して加硫ゴムの常態物性及び圧縮永久ひずみを測定した。得られた結果を表1に併記する。

【0029】

【表1】

7
表1

8

		実施例				比較例
		1	2	3	4	
(配合部)	フッ素ゴム	100	100	100	100	100
	MTカーボンブラック	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム	3	3	3	3	3
	水酸化カルシウム	1	2	3	4	5
配合部数		6.0	6.0	6.3	6.8	6.0
キュラストメーター(170℃)						
Vmax.		39.5	39.0	38.2	38.4	36.0
Vmin.		2.4	2.2	2.1	2.0	2.0
T ₁₀ (分)		1.8	1.7	1.8	1.8	2.1
T ₉₀ (分)		3.0	3.0	2.9	2.9	3.2
常態物性						
引張強さ(kg/cm ²)		145	148	150	147	141
伸び(%)		810	810	820	820	810
100%モジュラス(kg/cm ²)		32	32	31	31	31
硬さ(JISA)		72	72	71	71	71
圧縮永久ひずみ(%)		12	10	10	10	17
(200℃×70時間)						

【0030】表1中、フッ素ゴムは、住友スリーエム(株)社製Fluorel FC2176(加硫剤及び有機促進剤内添品)であり、酸化マグネシウムは、協和化学工業(株)社製キョーワマグ150である。また、水酸化カルシウム1は、平均粒子径4.9 μ m、比表面積27.0m²/g、水分含量0.5重量%のものであり、水酸化カルシウム2は、水酸化カルシウム1に1.0重量%のカルナウバワックスを添加し、90~95℃で10分間ヘンシェルミキサーで混合したものであり、水酸化カルシウム3は、水酸化カルシウム1に5.0重量%のフッ素シリコンオイルFC-100[信越化学工業(株)社製]を添加し、常温で磁製乳鉢で混合したものであり、水酸化カルシウム4は、平均粒子径6.5 μ m、比表面積30.8m²/g、水分含量0.4重量%の水酸化カルシウムに5.0重量%のブルカノールFH(バイエル社製)を添加し、常温で磁製乳鉢で混合したものであり、水酸化カルシウム5は、カルビット[近江化学工業(株)社製]、平均粒子径5.6 μ m、比表面積17.0m²/gのものである。

【0031】表1に示す結果より、フッ素ゴム用加硫促進剤として現在一般的に使用されている水酸化カルシウムであるカルビットを配合した比較品と比べて、実施例1~4のフッ素ゴム組成物は、キュラストメーターの測定結果より加硫速度が速く、加硫ゴムの耐圧縮永久ひずみ性も良好であり、また、脂肪酸エステル、フロロシリコンオイル、芳香族ポリエーテルで処理した水酸化カルシウムを配合した実施例2~4は、特に良好な耐圧縮永久ひずみ性が得られた。

【0032】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物、即ち、平均粒子径7.5 μ m以下で、比表面積20m²/g以上の水酸化カルシウムまたは該水酸化カルシウムを脂肪酸エステル、フロロシリコンオイル、芳香族ポリエーテルで処理した水酸化カルシウムをフッ素ゴム用加硫促進剤として配合したフッ素ゴム組成物を加硫することにより、優れた耐圧縮永久ひずみ性を有する加硫ゴムを提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA23 AC13 AC15 AC20 AC36
AC37 AC45 AC57 AD04 AD06
AE08 GA01 GA10
4J002 BD121 DE079 DE086 DE089
DE109 DE159 DH039 EJ037
EN138 EW178 FB086 FB266
FD010 FD156 FD157 FD158
FD209